

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representation of  
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**PCT**  
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
 Internationales Büro  
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> C08L 23/04	<b>A2</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> WO 96/09348  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 28. März 1996 (28.03.96)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP95/03577  <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 12. September 1995 (12.09.95)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 44 33 018.9      16. September 1994 (16.09.94) DE  <b>(71) Anmelder:</b> A. SCHULMAN PLASTICS N.V. (BE/BE); Pedro Colomalaan 25, B-2880 Bornem (BE).  <b>(72) Erfinder:</b> JANSSENS, Marcel; Bakkerstraat 230, B-9200 Dendermonde (BE).  <b>(74) Anwalt:</b> GODEMEYER, Thomas; Hauptstrasse 58, D-51491 Overath (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	
<b>(54) Title:</b> POLYMER COMPOSITION, A METHOD OF PRODUCING THE SAME AND A USE THEREFOR  <b>(54) Bezeichnung:</b> POLYMERE ZUSAMMENSETZUNG, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND EINE VERWENDUNG  <b>(57) Abstract</b>  <p>The invention concerns a polymer composition with qualities of pesticide-resistance and light stability and containing a polyethylene resin and/or an ethylene-vinyl acetate copolymer, micronised zinc oxide particles with particle diameters of 10-200 nm, and an alkylated amine as a light-stabilizing agent. Another object of the invention is a method of producing the composition in question and the use thereof for greenhouse sheeting and sheeting made from the polymer composition.</p> <p><b>(57) Zusammenfassung</b></p> <p>Gegenstand der Erfindung ist eine polymere Zusammensetzung mit pestizidresistenten und lichtstabilen Eigenschaften enthaltend ein Polyethylenharz und/oder ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, mikronisierte Zinkoxidpartikel mit einem Teilchendurchmesser von 10 bis 200 nm und ein alkyliertes Amin als Lichtstabilisierungsmittel. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung dieser Zusammensetzung sowie die Verwendung der Zusammensetzung für Gewächshausfolien und eine Folie hergestellt aus der polymeren Zusammensetzung.</p>		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

**Polymere Zusammensetzung, Verfahren zu ihrer Herstellung  
und eine Verwendung**

Gegenstand der Erfindung ist eine polymere Zusammensetzung mit pestizidresistenten und lichtstabilen Eigenschaften, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie eine Verwendung als Folie für Gewächshäuser. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Folie, die aus der polymeren Zusammensetzung hergestellt wird.

Folien, die in Gewächshäusern verwendet werden, müssen im allgemeinen gut geschützt sein gegen Licht- und UV-Einstrahlung sowie gegen die Einwirkungen von in den Gewächshäusern verwendeten Pestiziden. Daher werden im allgemeinen derartige Folien durch das Hinzufügen von alkylierten Aminverbindungen insbesondere sogenannten HALS-Verbindungen (HALS = Hindred Amin Light Stabilizers) in Kombination mit UV-Licht absorbierenden Substanzen, wie Benzophenon oder Benzotriazol behandelt. Als Basisharz für derartige Folien werden im allgemeinen Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), Ethylen-Vinylacetat-Copolymere allein oder in Kombination mit Polyethylen niedriger Dichte oder linearem Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE) verwendet. Die Folien für Gewächshäuser können als Einschicht- oder koextrudierte Mehrschichtfolien hergestellt werden.

Aus dem Stand der Technik ist bekannt, daß Folien, die mit alkylierten Aminverbindungen gegen UV- und Lichteinwirkung geschützt werden, den Nachteil aufweisen, daß sich allmählich diese Schutzwirkung verringert. Es ist vermutet worden, daß dieser Effekt dadurch auftritt, daß die alkylierten Amine mit den in den Gewächshäusern verwendeten Pestiziden reagieren und so ihren UV-stabilisierenden Effekt verlieren, was eine beschleunigte Zersetzung der Folien zur Folge hat.

Es ist weiterhin bekannt, daß auch Zinkoxid mit einem Teilchendurchmesser von 1 bis 3  $\mu\text{m}$  einen UV-absorbierenden Effekt besitzt, dadurch daß es UV-Strahlung nicht durchläßt. Es ist weiterhin auch bekannt, daß Zinkoxid bei der Herstellung von Polyolefinen als Neutralisator für halogenhaltige Katalysatoren verwendet wird. Trotz dieser positiven Eigenschaften wurde Zinkoxid bisher nicht in transparenten Folien für Treibhäuser verwendet, weil man davon ausgegangen ist, daß das Hinzufügen von Zinkoxid die Folien lichtundurchlässig macht, so daß sie für den Einsatz in Gewächshäusern nicht mehr geeignet sind.

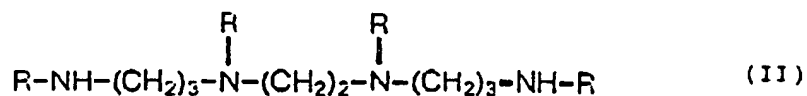
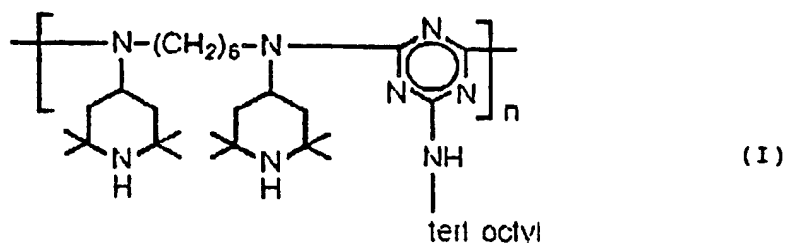
Die technische Aufgabe der Erfindung liegt daher darin, eine Zusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die trotz ihres Gehaltes an Zinkoxid die Herstellung einer transparenten Folie ermöglicht und bei der die Zersetzung der alkylierten Amine durch Pestizide nicht möglich ist.

Diese Aufgabe wird durch eine polymere Zusammensetzung mit pestizidresistenten und lichtstabilen Eigenschaften gelöst, die neben dem üblicherweise verwendeten Polyethylenharz und/oder Ethylen-Vinylacetat-Copolymer und dem alkylierten Amin als Lichtstabilisierungsmittel mikronisierte Zinkoxidpartikel mit einem Teilchendurchmesser von 10 bis 200 nm enthält.

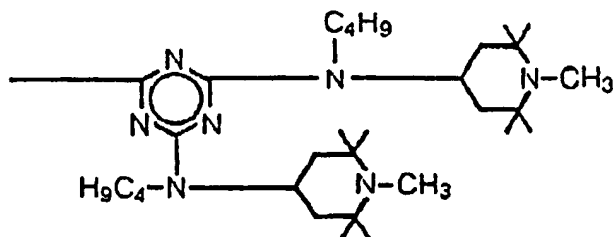
Überraschenderweise wurde nämlich gefunden, daß bei Verwendung von mikronisierten Zinkoxidpartikeln mit einem Teilchendurchmesser von 10 und 200 nm transparente Folien hergestellt werden können, die sich von denen, die kein Zinkoxid enthalten, in ihrer Transparenz fast nicht unterscheiden lassen. In der polymeren Zusammensetzung wirkt das Zinkoxid dieser Korngröße trotz des geringen Durchmessers noch ausreichend als Barriere für UV-Licht bis zu einer Wellenlänge von 390 nm und ist andererseits ein hervorragendes Stabilisierungsmittel gegen Pestizide, die Halogen enthalten. Durch diese Maßnahmen wird eine Zerset-

zung der alkylierten Amine verhindert. Aufgrund der Teilchendurchmesser des mikronisierten Zinkoxids bleiben die aus der erfindungsgemäßen polymeren Zusammensetzung hergestellten Folien weiterhin transparent.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die polymere Zusammensetzung ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer in Kombination mit Polyethylen niedriger Dichte oder linearem Polyethylen niedriger Dichte. Als Lichtstabilisierungsmittel wird bevorzugt ein alkyliertes Amin der Formeln I oder II verwendet. Es handelt sich dabei um sogenannte HALS (Hindred Amin Light Stabilizers).



wobei R gleich



-4-

Die mikronisierten Zinkoxidpartikel besitzen besonders bevorzugt einen Teilchendurchmesser von 20 bis 60 nm und können in Mengen von 0,01 bis 1 Gew% eingesetzt werden. Die alkylierten Amine werden in Mengen von 0,1 bis 2 Gew% eingesetzt. Die polymere Zusammensetzung gemäß der Erfindung kann weiterhin übliche Antioxidanzien, Antiblockmittel, anorganische, infrarotabschirmende Füllstoffe und Antitaumittel enthalten. Die Antioxidanzien werden hinzugefügt, um die thermische Stabilität des Polymeres zu verbessern. Die Antiblockmittel werden hinzugefügt, um das Auffalten der gefalteten Folie zu erleichtern. Die infrarotabschirmenden Füllstoffe sollen einen Wärmeverlust während der Nacht in den Gewächshäusern verringern. Hierfür werden im allgemeinen natürliche Kaoline oder natürliche Siliciumoxide verwendet. Antitaumittel werden hinzugefügt um die Feuchtigkeitskondensation zu verringern, die die Lichtdurchlässigkeit dieser transparenten Filme vermindert. Im allgemeinen werden hierfür hochmolekulare Fettsäureester eingesetzt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der polymeren Zusammensetzung, wobei die einzelnen Komponenten gemischt, erhitzt, geschmolzen und nach dem Abkühlen granuliert werden. So können die polymeren Zusammensetzungen gemäß der Erfindung beispielsweise auch in hochkonzentrierter Form als granuliertes Masterbatch hergestellt werden, das dann unter Hinzufügung weiterer polymerer Grundmaterialien verarbeitet wird.

Mit den aus der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung in üblicher Weise hergestellte Folien können Rosenkultivierungen in Treibhäusern verbessert werden, da die Pflanzen besser vor der Rosenkrankheit "Botrytis" geschützt werden können. Das Wachstum der diese Krankheit verursachenden Schädlinge wird durch UV-Licht einer Wellenlänge von 370 nm stimuliert. Gerade das UV-Licht die-

ser Wellenlänge wird jedoch durch die Zinkoxidpartikel in der erfindungsgemäßen Folie absorbiert.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

### Beispiele

#### Beispiele 1 bis 3, Vergleichsbeispiele 1 bis 4

Es wurde eine einschichtige Folie mit einem Durchmesser von 180 µm aus Polyethylen niedriger Dichte mit einem Schmelzindex von 0,3 und verschiedenen Anteilen an mikronisiertem Zinkoxid mit einem Durchmesser von 60 nm und alkylierten Aminen hergestellt. Als Amine wurden die Handelsprodukte der Fa. Ciba-Geigy Chimassorb 944 (Formel I) und Chimassorb 119 (Formel II) verwendet. Die Resistenz gegen Pestizide wurde gemessen, indem einmal pro Monat das bekannte Pestizid "Permethrin" auf die Proben gesprüht wurde. Die Proben wurden dann einem Xenotest 1200 (2) (UV-Prüfgerät der Fa. Hanau) ausgesetzt. Hierbei handelt es sich um einen Test, bei dem die Proben innerhalb kurzer Zeit der jährlichen UV-Strahlung ausgesetzt werden. Damit läßt sich der Alterungsprozeß der Folie in kurzer Zeit simulieren.

Die Restreißdehnung wurde dann als Maß für den Alterungsgrad der Folie ermittelt. Die Ergebnisse werden angegeben in kLy (kiloLangley) bis zu 50 %iger restlicher Ausdehnung. Die mit "Permethrin" besprühten und unbesprühten Proben wurden in einer getrennten Vorrichtung behandelt, um eine Kontamination zu verhindern. Es wurde eine 1 %ige Emulsion von "Permethrin" in Ethanol/Hexan (Verhältnis 9:1) verwendet. Der Xenotest wurde auf 70 °C Betriebstemperatur im Gerät (black panel temperature) und eine rela-



-6-

tiven Luftfeuchtigkeit von 60 % eingestellt. Die Proben wurden auf Plexiglas fixiert. Tabelle 1 zeigt die Zusammensetzung der hergestellten Folien, Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse der Messungen bei den gemäß Tabelle 1 zusammengesetzten Folien.

Tabelle 1

	V1	V2	V3	V4	B1	B2	B3
LDPE (Schmelzindex 0,3)	99,2	99,2	98,9	98,9	99,1	99,1	98,9
Chimassorb 944	-	0,8	-	0,8	-	0,8	-
Chimassorb 119	0,8	-	0,8	-	0,8	-	0,8
ZnO, 60 nm <sup>1</sup>	-	-	-	-	0,05	0,05	0,25
ZnO, 1 µm <sup>2</sup>	-	-	0,2	0,2	-	-	-
Zn-Stearate <sup>3</sup>	-	-	0,1	0,1	0,05	0,05	0,1

<sup>1</sup> mikronisiertes ZnO

<sup>2</sup> handelsübliches ZnO

<sup>3</sup> Zinkstearat wurde als Prozeßhilfsmittel verwendet.

V = Vergleichsbeispiel

B = Beispiel

Alle Angaben in Gew%.

Tabelle 2

	V1	V2	V3	V4	B1	B2	B3
kly bis 50% Restreidehnung.							
nicht behandelt mit Pestizid	480 260	510 100	520 460	540 430	490 440	530 410	530 410
Lichtdurchls- sigkeit [%] nach ASTM D 1003	87	87	63	63	85	85	82
UV-Durchlässig- keit [%] <sup>1</sup>	82	82	60	60	43	43	10

<sup>1</sup> gemessen auf einem UV-Vis Spectrophotometer mit einer  
Uhlbrichtschen Kugel bei 370 nm.

V = Vergleichsbeispiel

B = Beispiel

Aus den Tabellen ist ersichtlich, daß bei Folien, die mikronisiertes Zinkoxid enthalten, zwischen besprühten und nicht besprühten Proben nur ein geringer Unterschied bezüglich der Restreidehnung besteht im Vergleich zu Folien, die kein mikronisiertes Zinkoxid enthalten. Hier zeigen die mit Pestizid behandelten Folien eine erheblich geringere Restreidehnung als die unbehandelten Folien. Bei den Folien, die Zinkoxid des Teilchendurchmessers 60 nm enthalten, fllt weiterhin auf, daß diese eine gute Lichtdurchlässigkeit und eine gute Absorption für UV-Strahlung einer Wellenlänge von 370 nm besitzen und dadurch der Folie für Gewächshäuser optimale Eigenschaften verleihen.

**Beispiele 4 und 5, Vergleichsbeispiele 5 bis 8**

Es wurden koextrudierte Mehrschichtfolien eines Durchmessers von 180 µm hergestellt, die im wesentlichen bestehen aus Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit einer Schichtkonfiguration von A = 1:4, B = 2:4 und C = 1:4. In allen drei Schichten wird mikronisiertes Zinkoxid und das Lichtstabilisierungsmittel hinzugefügt. Die Schicht A ist ein Basisharz von Polyethylen niedriger Dichte, die Schicht B ist ein Basisharz von Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit einem Anteil an Vinylacetat von 12 Gew%. Die Schicht C ist identisch zur Schicht B. Weiterhin werden hinzugefügt Antitaumittel und infrarot absorbierende Additive wie folgt (alle Angaben in Gew%):

Schicht A	Antitaumittel 0,5 % IR-absorbierendes Mittel 1 %
Schicht B	Antitaumittel 3,0 % IR-absorbierendes Mittel 5 %
Schicht C	Antitaumittel 1,0 % IR-absorbierendes Mittel 2 %

Aus Tabelle 3 ist die Zusammensetzung der einzelnen Folien zu entnehmen. Tabelle 4 zeigt die Eigenschaften.

Tabelle 3

	V5	V6	V7	V8	B4	B5
Polymer	s.o.	s.o.	s.o.	s.o.	s.o.	s.o.
Chimassorb 944	-	1,0	-	1,0	-	1,0
Chimassorb 119	1,0	-	1,0	-	1,0	-
ZnO, 60 nm <sup>1</sup>	-	-	-	-	0,05	0,05
ZnO, 1 µm <sup>2</sup>	-	-	0,2	0,2	-	-
Zn-Stearate <sup>3</sup>	-	-	0,1	0,1	0,05	0,05

Alle Angaben in Gew%.

<sup>1</sup> mikronisiertes ZnO

<sup>2</sup> handelsübliches ZnO

<sup>3</sup> Zinkstearat wurde als Prozeßhilfsmittel zugegeben.

Tabelle 4

	V5	V6	V7	V8	B4	B5
kLy bis 50% Rest- streißdehnung mit nicht behandelt, mit Pestizid	560 300	580 120	620 520	630 430	590 500	610 410
Lichtdurchlässig- keit [%] nach ASTM D 1003	91	91	70	70	87	87

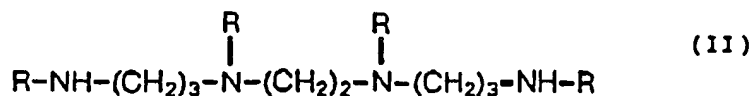
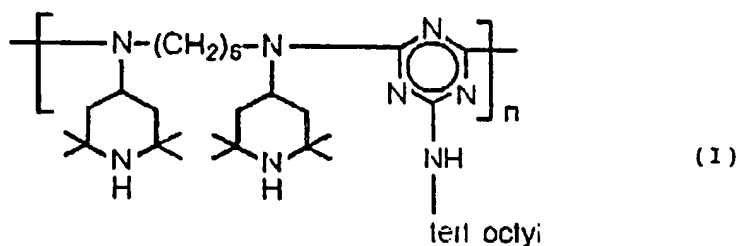
Aus den Tabellen 3 und 4 kann ersehen werden, daß insbesondere die Folien, die mikronisiertes Zinkoxid eines Durchmessers von 60 nm besitzen, hervorragende Eigenschaften bezüglich der Lichtdurchlässigkeit besitzen und

-10-

darüber hinaus auch bei Behandlung mit Pestiziden ihre Stabilität behalten. Sie sind dadurch solchen Folien, die Zinkoxid eines Durchmessers von 1  $\mu\text{m}$  enthalten, überlegen und ebenfalls solchen, die gar kein Zinkoxid enthalten.

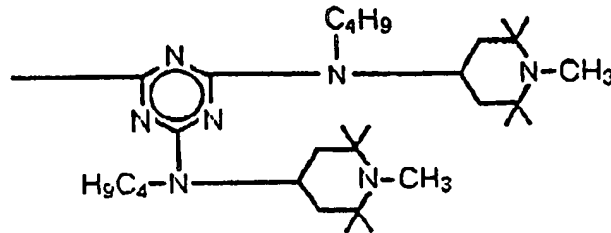
## Patentansprüche

1. Polymere Zusammensetzung mit pestizidresistenten und lichtstabilen Eigenschaften enthaltend ein Polyethylenharz und/oder eine Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, ein alkyliertes Amin als Lichtstabilisierungsmittel und mikronisierte Zinkoxidpartikel mit einem Teilchendurchmesser von 10 bis 200 nm.
2. Polymere Zusammensetzung nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß die mikronisierten Zinkoxidpartikel einen Teilchendurchmesser von 20 bis 60 nm besitzen.
3. Polymere Zusammensetzung nach Ansprüchen 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, daß ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer in Kombination mit einem Polyethylen niedriger Dichte oder einem linearen Polyethylen niedriger Dichte enthalten ist.
4. Polymere Zusammensetzung gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß als Lichtstabilisierungsmittel ein alkyliertes Amin der Formel I oder II enthalten ist.



-12-

wobei R gleich



5. Polymere Zusammensetzung nach Ansprüchen 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, daß sie in konzentrierter und granulierter Form als Masterbatch vorliegt.
6. Polymere Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration an Zinkoxid 0,01 bis 1 Gew% beträgt.
7. Polymere Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, daß Antioxidanzien, Antiblockmittel, anorganische Infrarot abschirmende Füllstoffe und Antitaumittel enthalten sind.
8. Polymere Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, daß alkylierte Amine in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew% enthalten sind.
9. Verfahren zur Herstellung der polymeren Zusammensetzung gemäß Ansprüchen 1 bis 8 dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten gemischt, erhitzt, geschmolzen und nach dem Abkühlen granuliert werden.
10. Verwendung der polymeren Zusammensetzung gemäß Ansprüchen 1 bis 8 für Gewächshausfolien.

-13-

11. Folie, hergestellt aus der polymeren Zusammensetzung gemäß Ansprüchen 1 bis 8.